

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-183703

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 47/12	1 0 2		A 0 1 N 47/12	1 0 2
// (A 0 1 N 47/12				
43: 38				
37: 32				
37: 34				

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-353729	(71)出願人	000000169 クミアイ化学工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号
(22)出願日	平成7年(1995)12月28日	(72)発明者	境 潤悦 宮城県遠田郡小牛田町北浦字山前1丁目87番地
		(72)発明者	小嶋芳幸 静岡県掛川市高御所69番地
		(72)発明者	米倉 範久 静岡県小笠郡菊川町西横地656番地

(54)【発明の名称】 農園芸用殺菌剤組成物

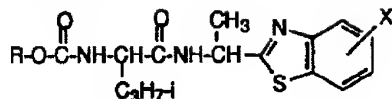
(57)【要約】

【課題】作物に悪影響を及ぼすことなく、低薬量で広い殺菌スペクトラムを有する農園芸用殺菌剤組成物提供する。

【解決手段】アミノ酸アミド誘導体と農園芸用殺菌化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 [1]



[式中Rは、低級アルキル基を示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基を示す。] にて示されるアミノ酸アミド誘導体の1種と亜鉛イオン配位マンガニーズ エチレンビスジチオカーバメート、マンガニーズ エチレンビスジチオカーバメート、ジンク エチレンビスジチオカーバメート、ジンクプロピレンビスジチオカーバメート、N-（トリクロロメチルチオ）シクロヘキサ-4-エン-1, 2-ジカルボキシミド、テトラクロロフタロニトリル、3-クロロ-N-（3-クロロ-2, 6-ジニトロ-4- α , α , α -トリフルオロメチル-2-ピリジン）アミン、2, 3-ジクロロ-4-フルオロフェニルマレイミド、1-（2-シアノ-2-メトキシイミノアセチル）-3-エチルウレア、アルミニウム トリス（エチルホスホナート）、銅ビス（キノリン-8-オラート）、銅 ヒドロキンド、メチル N-（2-メトキシアセチル）-N-（2, 6-キシリル）-DL-アラニナート、2-メトキシ-N-（2-オキソ-1, 3-オキサゾリジン-3-イル）アセタミド-2', 6'-キシリジン、メチル N-フェニルアセチル-N-2, 6-キシリル-DL-アラニナート、メチル N-（2-フリル）-N-（2, 6-キシリル）-DL-アラニナート、（E, Z）-4-[3-（4-クロロフェニル）-3-（3, 4-ジメトキシフェニル）アクリロイル] モルホリン、N-（トリクロロメチルチオ）フタリミド、プロピル 3-（ジメトキシアミノ）プロピルカーバメート塩酸塩、（RS）-2-（2, 4-ジクロロフェニル）-1-（1H-1, 2, 4-トリアゾール-2-イル）ヘキサ-2-オール、（シス, トランス）-3-クロロ-4-[4-メチル-2-（1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル）-1, 3-ジオキサラン-2-イル] フェニル-4-クロロフェニルエーテル、（E）-4-クロロ- α , α , α -トリフルオロ-N-（1-イミダゾール-1-イル-2-プロボキシエチリデン）-o-トルイジン、2, 4'-クロロ- α -（ピリミジン-5-イル）ベンズヒドリルアルコール、1, 1'-イミノオジ（オクタメチレン）ジグアニジニウム トリス（ドデシルベンゼンスルホナート）（イミノクタジンドデシルベンゼンスルホン酸塩）から選ばれる農園芸用殺菌化合物を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤組成物。

【請求項2】農園芸用殺菌化合物が異なる化合物である請求項1記載の農園芸用殺菌剤組成物。

【請求項3】一般式 [1] で示されるアミノ酸アミド誘

導体のRがアルキル基であり、Xがハロゲン原子である請求項1記載の農園芸用殺菌剤組成物。

【請求項4】一般式 [1] で示されるアミノ酸アミド誘導体のRがプロピル基又はブチル基である請求項1又は3記載の農園芸用殺菌剤組成物。

【請求項5】一般式 [1] で示されるアミノ酸アミド誘導体のアミノ酸の異性体がL体である請求項1、3及び4記載の農園芸用殺菌剤組成物。

【請求項6】一般式 [1] で示されるアミノ酸アミド誘導体のアミン部の異性体がR体又はRS体である請求項1及び3～5記載の農園芸用殺菌剤組成物。

【請求項7】一般式 [1] で示されるアミノ酸アミド誘導体と農園芸用殺菌化合物の中から選ばれた1種以上の化合物の重量混合比が1:0.5～1:1000である請求項1～5記載の農園芸用殺菌剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアミノ酸アミド誘導体と農園芸用殺菌化合物を有効成分として含有することの特徴とする農園芸用殺菌剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アミノ酸アミド誘導体はドイツ公開特許第4321897号に記載されているが、本発明で使用するアミノ酸アミド誘導体のアミン部がR体である化合物はドイツ公開特許に具体的に記載されていない新規の物質である。又、農園芸用殺菌化合物は既に市販されているか、または農園芸用殺菌剤として知られた化合物であり、これらの化合物は日本植物防疫協会発行の農薬ハンドブック（1994年）、全国農業協同組合連合会発行のクミアイ農薬総覧（1995年）及び同連合会発行のSHIBUYA INDEX（1993年）などで知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】有用作物の病害の予防及び防除に多くの農園芸用殺菌剤が市販され使用されているが、これらの薬剤の中には病原菌侵入後の殺菌効果（治療効果）が低い薬剤がある。又、殺菌剤を連用することによって、近年、薬剤耐性菌が蔓延し薬剤の防除効果が低下し、實際上使用しえない状態となる薬剤がある。更に、作物が病害に侵された場合には種々の病害が混在するが、市販薬剤の中には殺菌スペクトラムが狭い薬剤があり、特に、キュウリべと病、トマト疫病、ブドウべと病、パレイショ疫病などの藻菌類は防除しにくい病害であり他の病害に有効な薬剤であっても、藻菌類に効果が低く藻菌類と他の病害を同時に防除できない薬剤がある。

【0004】本発明は有用作物の病害に対して低薬量で広い殺菌スペクトラムを有する農園芸用殺菌剤組成物、特に、病原菌侵入後の殺菌効果（治療効果）が低い農園芸用殺菌化合物については病原菌侵入後に於いて優れた

殺菌効果、薬剤耐性菌により薬剤の防除効果が低下した農園芸用殺菌化合物については耐性菌に顕著な防除効果を示し、藻菌類に効果が低く、或いは効果を示さない農園芸用殺菌化合物については藻菌類に対して極めて高い防除効果を有す農園芸用殺菌剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

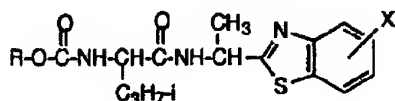
【0005】本発明者らは市販の農園芸用殺菌剤をより優れた薬剤とするため、鋭意研究した結果、一般式

〔1〕で示されるアミノ酸アミド誘導体と農園芸用殺菌化合物を混合使用することにより、本発明の農園芸用殺菌剤組成物が低薬量で広範囲の病原菌に優れた殺菌効果を有し、特に、低薬量で病原菌侵入後に於いて優れた殺菌効果を示す薬剤、耐性菌に顕著な防除効果を示す薬剤、藻菌類（接合菌類、卵菌類）に対する効果を併せ持つ薬剤が得られることを見出し本発明を完成した。

【0006】本発明の農園芸用殺菌剤組成物は一般式

〔1〕で示されるアミノ酸アミド誘導体と農園芸用殺菌化合物を有効成分としてなる。

【0007】即ち、本発明は一般式〔1〕



〔1〕

【0008】〔式中Rは、低級アルキル基を示し、Xは、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基を示す。〕にて示されるアミノ酸アミド誘導体の1種と

【0009】(A) 亜鉛イオン配位マンガンエチレンビスジチオカーバメート（マンゼブ）、(B) マンガンエチレンビスジチオカーバメート（マンネブ）、(C) ジンク エチレンビスジチオカーバメート（ジネブ）、(D) ジンク プロピレンビスジチオカーバメート（プロピネブ）、(E) N-（トリクロロメチルチオ）シクロヘキサ-4-エン-1, 2-ジカルボキシミド（キャプタン）、(F) テトラクロロフタロニトリル（TPN）、(G) 3-クロロ-N-（3-クロロ-2, 6-ジニトロ-4- α , α , α -トリフルオロメチル-2-ピリジン）アミン（フルアジナム）、(H) 2, 3-ジクロロ-4-フルオロフェニルマレイミド（フルオルイミド）、(I) 1-（2-シアノ-2-メトキシイミノアセチル）-3-エチルウレア（シモキシニル）、(J) アルミニウム トリス（エチルホスホナート）（ホセチルアルミニウム）、(K) カッパー ビス（キノリン-8-オラート）（オキシキノリン銅）、(L) カッパー ヒドロキッド（水酸化第二銅）、(M) メチル N-（2-メトキシアセチル）-N-（2, 6-キシリル）-DL-アラニナート（メタラキシル）、(N) 2-メトキシ-N-（2-オキソ-1, 3-オキサゾリジン-3-イル）アセタミド-2'、

6'-キシリジン（オキサジキシル）、(O) メチル N-フェニルアセチル-N-2, 6-キシリル-DL-アラニナート（ペナラキシル）、(P) メチル N-（2-フリル）-N-（2, 6-キシリル）-DL-アラニナート（フララキシル）、(Q) (E, Z)-4-[3-（4-クロロフェニル）-3-（3, 4-ジメトキシフェニル）アクリロイル] モルホリン（ジメトモルフ）、(R) N-（トリクロロメチルチオ）フタリミド（ホルベット）、(S) プロピル 3-（ジメトキシアミノ）プロピルカーバメート塩酸塩（プロパモカルブ塩酸塩）、(T) (RS)-2-（2, 4-ジクロロフェニル）-1-（1H-1, 2, 4-トリアゾール-2-イル）ヘキサ-2-オール（ヘキサコナゾール）、(U) (cis, trans)-3-クロロ-4-〔4-メチル-2-（1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル）-1, 3-ジオキサラン-2-イル〕フェニル-4-クロロフェニル エーテル（ジフェノコナゾール）、(V) (E)-4-クロロ- α , α , α -トリフルオロ-N-（1-イミダゾール-1-イル-2-プロポキシエチリデン）-o-トルイジン（トリフルミゾール）、(W) 2, 4'-クロロ- α -（ピリミジン-5-イル）ベンズヒドリルアルコール（フェナリモル）、(X) 1, 1'-イミニオジ（オクタメチレン）ジグアニジニウム トリス（ドデシルベンゼンスルフォナート）（イミノクタジンドデシルベンゼンスルホン酸塩）から選ばれた1種以上の農園芸用殺菌化合物を有効成分として含有することの特徴とする農園芸用殺菌剤組成物に関する。

【0010】一般式〔1〕で示されるアミノ酸アミド誘導体のRの低級アルキル基は、炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖を有する基を示し、これらの基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基等を示す。又、Xのハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を示す。

【0011】本発明の農園芸用殺菌剤組成物は一般式

〔1〕で示されるアミノ酸アミド誘導体のRがアルキル基であり、Xがハロゲン原子であるアミノ酸アミド誘導体が好ましく、Rがプロピル基又はブチル基、特にRがイソプロピル基又はtert-ブチル基である化合物が好ましい。又、アミノ酸アミド誘導体のアミノ酸の異性体はL体が好ましい。又、アミノ酸アミド誘導体のアミン部の異性体はR体又はRS体が好ましく、特にR体が好ましい。

【0012】一般式〔1〕で示されるアミノ酸アミド誘導体と農園芸用殺菌化合物を混合した本発明の殺菌剤組

成物は非常にすぐれた殺菌活性を有し、プラスモジオフロミセテス (Plasmodiophoromycetes)、キトリジオミセテス (Chytridiomycetes)、接合菌類 (Zygomycetes)、卵菌類 (Oomycetes)、子囊菌類 (Ascomycetes)、不完全菌類 (Deuteromycetes)、及び担子菌類 (Basidiomycetes) に属する菌や、その他の病原菌に起因する植物病害を防除できる。特に、シュウドペロノスポラ (Pseudoperonospora) 属、例えばキュウリベと病菌 (Pseudoperonospora cubensis)、ファイトフトラ (Phytophthora) 属、例えばトマト疫病菌 (Phytophthora infestans) 及びパレイショ疫病菌 (Phytophthora infestans)、プラズモパラ (Plasmopara) 属、例えばブドウベと病菌 (Plasmopara viticola) 等の各種病害に対して低薬量で優れた効果を示す。

【0013】更に、本発明の特徴は病原菌侵入後の効果に於いて優れるものである。即ち、本発明で使用するA～L, Q～Sの殺菌化合物は低薬量で使用する場合満足できる病害防除効果は発揮できない。作物を栽培している圃場において作物はたえず病原菌の危険にさらされている。病害防除のための薬剤処理時期にはすでに病原菌

に感染している場合が多く、殺菌化合物A～H, J～L, R, Sは病原菌侵入後の効果は著しく低い。又、殺菌化合物I, Qは十分な殺菌効果及び殺菌力の持続性を得るには高薬量で使用する必要がある。しかしながら、これらA～L, Q～S殺菌化合物と一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体を混合使用することにより低薬量で病原菌侵入後に於いて優れた殺菌効果及び持続性を示す薬剤が得られる。

【0014】又、本発明の農園芸用殺菌剤組成物は薬剤耐性菌に優れた効果を示す。即ち、M～Pの殺菌化合物はこれらの化合物を連続散布することによって、薬剤耐性菌が蔓延し薬剤の防除効果が低下しているが、これらの殺菌化合物と一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体を混合使用することにより薬剤耐性菌において優れた殺菌効果を示す。

【0015】T～Xの殺菌化合物は藻菌類に対する効果ほとんど期待できないが、一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体を混合使用することにより藻菌類に対する効果を併せ持つ薬剤が得られる。

本発明に用いられる一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体を表1に示す。尚、化合物番号は以下の記載に於て参照される。

【0016】

【表1】

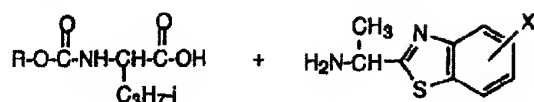
化合物番号	R	Xn	アミノ酸の異性体	アミン部の異性体	融点または屈折率
1	t-C ₄ H ₉	H	L	R	
2	t-C ₄ H ₉	H	L	RS	66-67
3	i-C ₃ H ₇	H	L	R	180-184
4	i-C ₃ H ₇	H	L	RS	187-189
5	t-C ₄ H ₉	6-C ₁	L	R	133-134
6	t-C ₄ H ₉	6-C ₁	L	RS	128-131
7	i-C ₃ H ₇	6-C ₁	L	R	194-195
8	t-C ₄ H ₉	6-F	L	R	128-129
9	t-C ₄ H ₉	6-F	L	RS	132-134
10	i-C ₃ H ₇	6-F	L	R	167-168
11	i-C ₃ H ₇	6-F	L	RS	188-191
12	t-C ₄ H ₉	6-CH ₃	L	R	122-124
13	t-C ₄ H ₉	6-CH ₃	L	RS	
14	i-C ₃ H ₇	6-CH ₃	L	R	190-192
15	i-C ₃ H ₇	6-CH ₃	L	RS	
16	t-C ₄ H ₉	6-OCH ₃	L	R	145-147
17	t-C ₄ H ₉	6-OCH ₃	L	RS	
18	i-C ₃ H ₇	6-OCH ₃	L	R	205-207
19	i-C ₃ H ₇	6-OCH ₃	L	RS	
20	CH ₃	6-F	L	R	
21	C ₂ H ₅	6-C ₁	L	R	

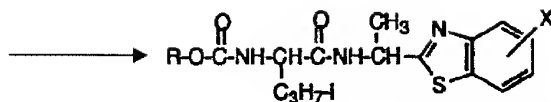
【0017】一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体は以下に示す製造法A又はBに従って製造することができる。

【0018】製造法A

【0019】

【化2】





(式中、R及びXは、前記と同じ意味を示す。【1】)

【0020】本発明で使用する一般式 [1] で示されるアミノ酸アミド誘導体は、一般式 [2] で表されるアミノ酸誘導体又はそのカルボキシル基が活性化された化合物を、触媒及び／又は塩基の存在下又は非存在下に、一般式 [3] で表されるアミン類と反応させることにより製造することができる。

【0021】この反応において、一般式 [2] で表されるアミノ酸誘導体のカルボキシル基が活性化された化合物としては、例えば酸塩化物等の酸ハロゲン化物、一般式 [2] で表されるアミノ酸誘導体2分子が脱水縮合した酸無水物、一般式 [2] で表されるアミノ酸誘導体と他の酸やO-アルキル炭酸等とで構成される混合酸無水物、p-ニトロフェニルエステル、2-テトラヒドロピラニルエステル及び2-ピリジルエステル等の活性化されたエステル類等を挙げることができる。

【0022】また、この反応は、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、カルボニルジイミダゾール、2-クロロ-1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド等の縮合剤を用いて行うこともできる。

【0023】この反応で使用する溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、更にはジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

【0024】塩基としては、この型の反応に一般的に用いられるものが使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、更にはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、N-メチルピペリジン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノン-5-エン (DBN)、

1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセ-7-エン (DBU) 等の有機塩基等があげられ、好ましくはトリエチルアミン、ピリジン、N-メチルピペリジン等の第三級アミン類が挙げられる。

【0025】触媒としては、例えば4-ジメチルアミノピリジン、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。反応温度は、-75℃～100℃の範囲、好ましくは-60℃～40℃の範囲において行われる。反応時間は、1～20時間が好ましい。

【0026】なお、原料である一般式 [2] で表される化合物は、例えば、L-バリンと二炭酸ジ (tert-ブチル) とを炭酸水素ナトリウム存在下に反応させることにより、N-tert-ブトキシカルボニル-L-バリンとして製造することができる。また、DL-バリンとクロロギ酸イソプロピルとを炭酸水素ナトリウム存在下に反応させることにより、N-イソプロボキシカルボニル-DL-バリンとして製造することができる。これらは、すでに知られた方法である [メトーデン・デル・オルガニッシェン・ヘミー (Methoden der Organischen Chemie)、第15巻、第2号、第2頁; ゲオルグ・チーメ・フェルラク・スツッツガルト (Georg Thieme Verlag Stuttgart) (1974年); ケミストリー・オブ・ジ・アミノ・アシッツ (Chemistry of the Amino Acids)、第2巻、第891頁; ジョン・ウイリー・アンド・サンズ、ニューヨーク (John Wiley & Sons, N. Y.) (1964年); ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)、第79巻、第4686頁 (1957年)]。

【0027】これらアミノ酸誘導体のカルボキシル基が活性化された化合物のうち、例えば、混合酸無水物は、一般式 [2] で表されるアミノ酸誘導体と塩化ピパロイルとを有機塩基類存在下に反応させることにより製造することができる。また、p-ニトロフェニルエステルは、一般式 [2] で表されるアミノ酸誘導体とp-ニトロフェノールとを縮合剤存在下に反応させることにより製造することができる。これらは、すでに知られた方法である [メトーデン・デル・オルガニッシェン・ヘミー (Methoden der Organischen Chemie)、第15巻、第2号、第2頁; ゲオルグ・チーメ・フェルラク・スツッツガルト (Georg

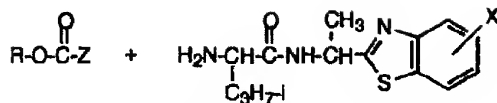
Thieme Verlag Stuttgart)
(1974年) ; ヘミッシェ・ベリヒテ (Chemische Berichte)、第38巻、第605頁
(1905年) ; ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)、第74巻、第676頁 (1952年) ; ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)、第86巻、第18

39頁 (1964年)]。

【0028】製造法B

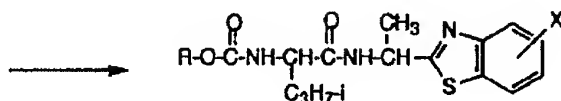
【0029】

【化3】



一般式 [4]

一般式 [5]



【0030】(式中、R及びXは、前記一般式[1]で示し、Zは、ハロゲン原子または基ROC(O)O-を示す。)

【0031】一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体は、一般式[4]で示される化合物を塩基の存在下又は非存在下に、一般式[5]で表されるアミン類又はその塩酸塩等の無機酸塩若しくはトシル酸塩等の有機酸塩と反応させることにより製造することができる。

【0032】本反応で使用する溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば良く、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒、水及びこれらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

【0033】塩基としては、この型の反応に一般的に用いられるものが使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、更には、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアニリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、N-メチルピペリジン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ

[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン(DBU)等の有機塩基等が挙げられる。好ましくはトリエチルアミン、N

-メチルモルホリン、ピリジン、N-メチルピペリジン等の第三級アミン類が挙げられる。反応温度は、-20℃~100℃の範囲であり、0℃~40℃の範囲が好ましい。反応時間は、30分~20時間が好ましい。

【0034】次に参考製造例として本発明で使用する化合物の製造を具体的に説明する。

【0035】参考製造例1 N²-tert-ブトキシカルボニル-N¹-[(R)-1-(6-クロロ-2-ベンゾチアゾリル)エチル]-L-バリンアミド(化合物番号5)の製造

ジクロロメタン50mlにN-tert-ブトキシカルボニル-L-バリン0.8gを溶解し、-20℃でN-メチルピペリジン0.37gを加え、この温度で10分間攪拌した。ついで、-20℃でクロロギ酸イソブチル0.51gを加え、この温度で30分間攪拌した。この混合物へ(R)-1-(6-クロロ-2-ベンゾチアゾリル)エチルアミン0.8gを-60℃で加えた後、冷媒を除き室温下で15時間攪拌した。この反応混合物に水を加え、ジクロロメタン層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。得られた残渣の粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると無色プリズム状結晶の目的物1.3g(収率87%)を得る。

【0036】参考製造例2 N¹-[(R)-1-(6-フルオロ-2-ベンゾチアゾリル)エチル]-N²-イソプロポキシカルボニル-L-バリンアミド(化合物番号10)の製造

ジクロロメタン25mlにN-イソプロポキシカルボニル-L-バリン0.8gを溶解し、-20℃でN-メチルピペリジン0.4gを加え、この温度で10分間攪拌した。ついで、-20℃でクロロギ酸イソブチル0.6gを加え-20℃~-10℃で1時間攪拌した。この混合物へ(R)-1-(6-フルオロ-2-ベンゾチアゾリル)エチルアミン0.8gを-60℃で加えた後、冷媒を除き室温になるまで攪拌した。反応混合物に水を加

え、ジクロロメタン層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に留去した。得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると白色粉末の目的物0.95g(収率63%)を得る。

【0037】

【発明の実施の形態】本発明の殺菌剤組成物を使用する場合は、農業製剤上汎用されている粉剤、粒剤、微粒剤、錠剤、液剤、乳剤、水和剤、フロアブル、エアゾル等に製剤して使用する。これらは、例えば種子処理、茎葉散布、土壌施用または水面施用等による通常の施用方法で使うことができる。

【0038】本発明による殺菌剤組成物の施用量は、組み合わせる殺菌活性化合物の種類、対象病害、発生傾向、被害の程度、環境条件、使用する製剤型などによって変動する。一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体と(A)から(X)の中から選ばれる1種以上の農園芸用殺菌化合物の重量混合比は1:0.5~1:1000の割合で混合し、一般的な使用量は10アール当たり1g~5Kgである。

【0039】更に詳しく本発明を説明する。一般式

[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体と(A)亜鉛イオン配位マンガンエチレンビスジチオカーバメート(マンゼブ)、(B)マンガニズエチレンビスジチオカーバメート(マンネブ)、(C)ジンクエチレンビスジチオカーバメート(ジネブ)、(D)ジンクプロピレンビスジチオカーバメート(プロピネブ)、(E)N-(トリクロロメチルチオ)シクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボキシミド(キャプタン)、(F)テトラクロロフタロニトリル(TPN)、(G)3-クロロ-N-(3-クロロ-2,6-ジニトロ-4- α , α -トリフルオロメチル-2-ピリジン)アミン(フルアジナム)、(H)2,3-ジクロロ-4-フルオロフェニルマレイミド(フルオリミド)等のキュウリべと病、ブドウべと病、トマト疫病等に治療効果のない農園芸用殺菌化合物と組み合わせる場合、又、(I)1-(2-シアノ-2-メトキシイミノアセチル)-3-エチルウレア、(Q)(E,Z)-4-[3-(4-クロロフェニル)-3-(3,4-ジメトキシフェニル)アクリロイル]モルホリン等の藻菌類に対して薬剤の持続性が充分でない農園芸用殺菌化合物と組み合わせる場合の混合比(重量比)は一般式(1)で示されるアミノ酸アミド誘導体1に対して農園芸用殺菌化合物の混合割合は1~1000好ましくは1~100の範囲で混合する。これらの本発明の農園芸用殺菌剤組成物を使用する場合には有効成分で10アール当たり1g~5Kg、好ましくは10g~1Kgである。乳剤及び水和剤を水で希釈して使用する場合、10~10,000、好ましくは10~5,000ppmの範囲の希釈濃度で使用する。

【0040】又、一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体と(M)メチルN-(2-メトキシアセチル)-N-(2,6-キシリル)-DL-アラニナート(メタラキシル)、(N)2-メトキシ-N-(2-オキソ-1,3-オキサゾリジン-3-イル)アセタミド-2',6'-キシリジン(オキサジキシル)、(O)メチルN-フェニルアセチル-N-2,6-キシリル-DL-アラニナート(ベナラキシル)、(P)メチルN-(2-フリル)-N-(2,6-キシリル)-DL-アラニナート(フララキシル)等のキュウリべと病、ブドウべと病、トマト疫病等に予防、治療の両作用を持った農園芸用殺菌化合物と組み合わせる場合の混合比(重量比)は一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体1に対して農園芸用殺菌化合物を0.5~100好ましくは0.5~50の範囲で混合する。これらの本発明の農園芸用殺菌剤組成物を粉剤及び粒剤として使用する場合には有効成分で10アール当たり1g~2Kg、好ましくは10g~500gである。乳剤及び水和剤を水で希釈して使用する場合、1~5,000、好ましくは10~1,000ppmの範囲の希釈濃度で使用する。

【0041】一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体と(T)(RS)-2-(2,4-ジクロロフェニル)-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-2-イル)ヘキサ-2-オール(ヘキサコナゾール)、(U)(cis,trans)-3-クロロ-4-[4-メチル-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)-1,3-ジオキサラン-2-イル]フェニル-4-クロロフェニルエーテル(ジフェノコナゾール)、(V)(E)-4-クロロ- α , α , α -トリフルオロ-N-(1-イミダゾール-1-イル-2-プロポキシエチリデン)-オートルイジン(トリフルミゾール)、(W)2,4'-クロロ- α -(ピリミジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール(フェナリモル)、(X)1,1'-イミニオジ(オクタメチレン)ジグアニジニウムトリス(ドデシルベンゼンスルホナート)(イミノクタジンドデシルベンゼンスルホン酸塩)等の様にキュウリべと病、ブドウべと病、トマト疫病等に効果のない薬剤と農園芸用殺菌化合物を混合する場合の混合比(重量比)は一般式[1]で示されるアミノ酸アミド誘導体1に対して農園芸用殺菌化合物を1~1000好ましくは1~500の範囲で混合する。これらの本発明の農園芸用殺菌剤組成物を粉剤及び粒剤として使用する場合には有効成分で10アール当たり1g~5Kg、好ましくは1g~1Kgである。乳剤及び水和剤を水で希釈して使用する場合、1~5,000ppm、好ましくは10~2,000ppmの範囲の希釈濃度で使用する。

【0042】本発明の農園芸用殺菌剤組成物はアミノ酸アミド誘導体と2種以上の農園芸用殺菌化合物を混合す

ることが可能である。代表的な例として、アミノ酸アミド誘導体と農園芸用殺菌化合物AとI、AとJ、RとI、RとJの3種混合が挙げられる。

【0043】本発明の農園芸用殺菌剤組成物は、上記有効成分に担体、界面活性剤、分散剤又は補助剤等を配合して常法により、例えば、粒剤、水和剤、乳剤、微粒剤、粉剤又はフロアブル等に製剤して施用することが好ましい。ここで好適な担体としては、例えば、タルク、ベントナイト、クレー、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、ホワイターカーボン、パーミキュライト、消石灰、珪砂、硫酸、尿素等の固体担体、イソプロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサノン、メチルナフタレン、脂肪酸エステル、植物油、鉱物油、動物油、水等の液体担体等が挙げられる。界面活性剤及び分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、リグニンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホネート等が挙げられる。補助剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、アラビアゴム、デキストリン、縮合リン酸塩等が挙げられる。これらの製剤を適宜な濃度に希釈して散布するか、または、直接施用する。

【0044】さらに、本発明の殺菌剤組成物は、必要に応じて殺虫剤、他の殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料等と混用してもよい。

【0045】

【実施例】

製剤例1 水和剤

化合物3を1%、農園芸用殺菌化合物(A)を5%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー65%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0046】製剤例2 水和剤

化合物5を1%、農園芸用殺菌化合物(B)を10%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー60%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0047】製剤例3 水和剤

化合物8を1%、農園芸用殺菌化合物(E)を15%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー55%を均一に混合粉碎して

水和剤とした。

【0048】製剤例4 水和剤

化合物3を1%、農園芸用殺菌化合物(A)を20%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー50%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0049】製剤例5 水和剤

化合物7を0.1%、農園芸用殺菌化合物(H)を3%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー67.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0050】製剤例6 水和剤

化合物7を0.1%、農園芸用殺菌化合物(A)を4%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー66.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0051】製剤例7 水和剤

化合物8を0.1%、農園芸用殺菌化合物(B)を5%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー65.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0052】製剤例8 水和剤

化合物3を0.1%、農園芸用殺菌化合物(D)を10%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー60.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0053】製剤例9 水和剤

化合物10を0.1%、農園芸用殺菌化合物(A)を15%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー55.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0054】製剤例10 水和剤

化合物7を0.1%、農園芸用殺菌化合物(C)を20%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー50.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0055】製剤例11 水和剤

化合物3を3%、農園芸用殺菌化合物(A)を5%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー63%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0056】製剤例12 水和剤

化合物 7 を 0. 3 %、農園芸用殺菌化合物 (A) を 5 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 5. 7 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0057】製剤例 13 水和剤

化合物 3 を 0. 3 %、農園芸用殺菌化合物 (A) を 10 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 0. 7 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0058】製剤例 14 乳剤

化合物 3 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (A) を 20 %、シクロヘキサノン 2. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル 1. 3 %、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム 4 % 及びメチルナフタリン 3. 7 % を均一に溶解して乳剤とした。

【0059】製剤例 15 粉剤

化合物 8 を 0. 3 %、農園芸用殺菌化合物 (A) を 0. 5 %、珪藻土 6. 2 % 及びクレー 9. 3 % を均一に混合粉碎して粉剤とした。

【0060】製剤例 16 粒剤

化合物 10 を 0. 3 %、農園芸用殺菌化合物 (A) を 5 %、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩 2 %、リグニンスルホン酸ナトリウム 4. 7 %、カルボキシメチルセルロース 2 % 及びクレー 8. 6 % を均一に混合粉碎した。この混合物 100 重量部に水 20 重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて 1. 4 ~ 3. 2 メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

【0061】製剤例 17 フロアブル剤

化合物 10 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (A) を 20 %、リグニンスルホン酸ナトリウム塩 6 %、ポリオキシエチレンアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩 1 %、キサンタンガム 0. 1 %、水 71. 9 % を加え混合粉碎しフロアブル剤とした。

【0062】製剤例 18 水和剤

化合物 5 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (M) を 1 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 9 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0063】製剤例 19 水和剤

化合物 3 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (Q) を 2 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 8 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0064】製剤例 20 水和剤

化合物 3 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (Q) を 3 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1.

5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 7 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0065】製剤例 21 水和剤

化合物 7 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (Q) を 4 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 6 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0066】製剤例 22 水和剤

化合物 3 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (M) を 5 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 5 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0067】製剤例 23 水和剤

化合物 7 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (Q) を 6 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 4 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0068】製剤例 24 水和剤

化合物 5 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (M) を 10 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 0 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0069】製剤例 25 水和剤

化合物 3 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (I) を 1. 5 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 5. 5 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0070】製剤例 26 水和剤

化合物 10 を 1 %、農園芸用殺菌化合物 (I) を 20 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 5. 0 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0071】製剤例 27 水和剤

化合物 3 を 0. 1 %、農園芸用殺菌化合物 (M) を 3 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 7. 9 % を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0072】製剤例 28 水和剤

化合物 10 を 0. 1 %、農園芸用殺菌化合物 (M) を 5 %、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 1. 5 %、ポリオキシエチレンアルキルアリール 1. 5 %、珪藻土 2. 6 %、クレー 6. 5. 9 % を均一に混合粉

砕して水和剤とした。

【0073】製剤例29 水和剤

化合物3を0.1%、農園芸用殺菌化合物(P)を10%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー60.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0074】製剤例30 水和剤

化合物10を3%、農園芸用殺菌化合物(M)を5%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー63%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0075】製剤例31 水和剤

化合物9を0.3%、農園芸用殺菌化合物(M)を5%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー65.7%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0076】製剤例32 水和剤

化合物3を0.3%、農園芸用殺菌化合物(I)を10%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー60.7%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0077】製剤例33 水和剤

化合物11を2%、農園芸用殺菌化合物(M)を1%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー68%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0078】製剤例34 乳剤

化合物5を1%、農園芸用殺菌化合物(M)を20%、シクロヘキサノン25%、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル13%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタリン37%を均一に溶解して乳剤とした。

【0079】製剤例35 粉剤

化合物8を0.3%、農園芸用殺菌化合物(M)を0.5%、珪藻土6.2%及びクレー93%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

【0080】製剤例36 粒剤

化合物10を0.3%、農園芸用殺菌化合物(M)を5%、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム4.7%、カルボキシメチルセルロース2%及びクレー86%を均一に混合粉碎した。この混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて14~32メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

【0081】製剤例37 フロアブル剤

化合物10を1%、農園芸用殺菌化合物(M)を10%、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩4%、ポリオキシエチレンナフタレンスルホン酸ナトリウム塩1.5%、キサンタンガム0.15%、水83.35%を加え混合粉碎しフロアブル剤とした。

【0082】製剤例38 乳剤

化合物5を1%、農園芸用殺菌化合物(M)を20%、シクロヘキサノン25%、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル13%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタリン37%を均一に溶解して乳剤とした。

【0083】製剤例39 粉剤

化合物8を0.3%、農園芸用殺菌化合物(M)を0.5%、珪藻土6.2%及びクレー93%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

【0084】製剤例40 粒剤

化合物10を0.3%、農園芸用殺菌化合物(M)を5%、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム4.7%、カルボキシメチルセルロース2%及びクレー86%を均一に混合粉碎した。この混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて14~32メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

【0085】製剤例41 水和剤

化合物3を0.1%、農園芸用殺菌化合物(T)を5%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー65.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0086】製剤例42 水和剤

化合物10を0.1%、農園芸用殺菌化合物(X)を10%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー60.9%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0087】製剤例43 水和剤

化合物8を0.3%、農園芸用殺菌化合物(U)を50%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1.5%、ポリオキシエチレンアルキルアリール1.5%、珪藻土26%、クレー20.7%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0088】製剤例44 乳剤

化合物5を1%、農園芸用殺菌化合物(T)を20%、シクロヘキサノン25%、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル13%、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタリン37%を均一に溶解して乳剤とした。

【0089】製剤例45 粉剤

化合物8を0.3%、農園芸用殺菌化合物(T)を0.

5%、珪藻土6.2%及びクレー9.3%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

【0090】製剤例46 粒剤

化合物10を0.3%、農園芸用殺菌化合物(T)を5%、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム4.7%、カルボキシメチルセルロース2%及びクレー8.6%を均一に混合粉碎した。この混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて14~32メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

【0091】製剤例47 フロアブル剤

化合物10を1%、農園芸用殺菌化合物(T)を20%、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩6%、キサンタンガム0.15%、水72.85%を加え混合粉碎しフロアブル剤とした。

【0092】次に、本発明の農園芸用殺菌剤組成物の殺菌効果を試験例をあげて具体的に説明する。

【0093】試験例1 キュウリべと病予防効果試験
9cm×9cmの塩ビ製鉢にキュウリ種子(品種：相模半白)を10粒づつ播種し、温室内で7日間育成させ、子葉が展開したキュウリ幼苗を供試植物として用いた。
製剤例1, 2, 5, 7, 8, 18, 19, 21, 25, 27, 28, 29, 33, 41及び42に準じて調製した本発明の組成物を所定濃度の有効成分になるように水で希釈し、各々1鉢当たり15mlを噴霧散布した。風乾後、キュウリべと病菌(*Pseudoperonospora cubensis*)の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに20℃の温室内に24時間入れた。その後温室内に移し、7日後に各子葉の発病程度を下記の発病指数の基準に従って調査し、得られた指数値をもとに、数1により被害度を求め、さらに数2により防除価を求めた。

【0094】

発病指数0：発病を認めず

- ” 1：5%未満の発病面積
- ” 2：5%以上33.3%未満の発病面積
- ” 3：33.3%以上66.6%未満の発病面積

【0095】66.6%以上の発病面積、または落葉

【数1】

$$\text{被害度 (\%)} = \frac{\sum (\text{指数} \times \text{当該葉数})}{\text{調査葉数} \times 4} \times 100$$

【0096】

【数2】

$$\text{防除価 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理区の被害度}}{\text{無処理区の被害度}} \right) \times 100$$

【0097】

【表2】

供試化合物	有効成分濃度 (ppm)	防除価 (%)
3+A	1 + 5	71
3+B	1 + 5	58
3+C	1 + 50	56
3+F	1 + 5	80
3+G	1 + 5	74
3+I	1 + 15	62
3+L	1 + 50	73
3+M	1 + 0.5	76
3+Q	1 + 2	68
3+T	1 + 50	42
3+U	1 + 50	39
3+X	1 + 50	50
5+A	0.5 + 5	75
5+B	0.5 + 5	71
5+D	0.5 + 5	65
5+E	0.5 + 15	58
5+H	0.5 + 15	62
5+I	0.5 + 15	64
5+J	0.5 + 50	77
5+K	0.5 + 50	76
5+L	0.5 + 50	64
5+M	0.5 + 0.5	78
5+Q	0.5 + 2	75
5+V	0.5 + 50	51
5+W	0.5 + 50	54
7+A	0.5 + 5	82
7+B	0.5 + 5	76
7+C	0.5 + 50	75
7+D	0.5 + 5	80
7+E	0.5 + 15	68
7+F	0.5 + 5	91
7+G	0.5 + 5	84
7+H	0.5 + 15	79

表2の続き

供試化合物	有効成分濃度 (ppm)	防除価 (%)
7+I	0.5+15	82
7+J	0.5+50	84
7+K	0.5+50	86
7+L	0.5+50	64
7+M	0.5+0.5	88
7+Q	0.5+2	79
7+U	0.5+50	60
7+V	0.5+50	63
7+W	0.5+50	58
8+A	0.5+5	84
8+B	0.5+5	73
8+D	0.5+5	77
8+I	0.5+15	74
8+J	0.5+50	81
8+K	0.5+50	80
8+Q	0.5+2	83
8+V	0.5+50	57
8+W	0.5+50	62
10+A	0.5+5	87
10+B	0.5+5	74
10+C	0.5+50	81
10+D	0.5+5	81
10+E	0.5+15	73
10+F	0.5+5	86
10+G	0.5+5	85
10+H	0.5+15	80
10+I	0.5+15	73
10+J	0.5+50	86
10+K	0.5+50	88
10+L	0.5+50	69
10+M	0.5+0.5	85
10+Q	0.5+2	84
10+T	0.5+50	59
10+U	0.5+50	62

表2の続き

供試化合物	有効成分濃度 (ppm)	防除価 (%)
12+A	1+5	91
12+B	1+5	82
12+D	1+50	88
12+M	1+0.5	87
12+T	1+50	69
12+W	1+50	64
12+X	1+50	67
3 (比較)	1	24
5 (比較)	0.5	32
7 (比較)	0.5	44
8 (比較)	0.5	40
10 (比較)	0.5	45
11 (比較)	1	53
A (比較)	5	46
B (比較)	5	28
C (比較)	50	32
D (比較)	5	37
E (比較)	15	12
F (比較)	5	51
G (比較)	5	43
H (比較)	15	31
I (比較)	15	28
J (比較)	50	41
K (比較)	50	43
L (比較)	50	24
M (比較)	0.5	46
Q (比較)	2	39
T (比較)	50	0
U (比較)	50	0
V (比較)	50	0
W (比較)	50	0
X (比較)	50	0

【0098】試験例2 トマト疫病予防効果試験

直径12cmの素焼鉢にトマト苗（品種：ポンテローザ）を1本ずつ移植し、温室内で育成させ、複葉が6～7葉に展開したトマト苗を供試植物として用いた。製剤例2、4、6、7、8、10、20、22、23、24、26、41及び42に準じて調製した本発明の組成物を個々の活性化合物または活性化合物の組成物を所定濃度の有効成分になるように水で希釈し、各々1鉢当たり20mlを噴霧散布した。風乾後、トマト疫病菌（*Phytophthora infestans*）の遊走子懸濁液を噴霧接種し、直ちに20℃の温室内に入れた。4日後に各小葉の発病程度を実施例1に記載の発病指数の基準に従って調査し、得られた指数値をもとに試験1と同様の方法で被害度及び防除価を求めた。試験結果を表3に示す。

【0099】

【表3】

供 試 化合物	有効成分 濃 度 (ppm)	防除価 (%)
3+A	1 + 20	72
3+B	1 + 50	70
3+D	1 + 100	68
3+F	1 + 10	70
3+G	1 + 10	76
3+I	1 + 10	67
3+M	1 + 5	76
3+Q	1 + 3	79
3+U	1 + 50	55
3+X	1 + 50	48
5+A	0.5+ 20	71
5+B	0.5+ 50	78
5+C	0.5+100	69
5+D	0.5+100	71
5+G	0.5+ 10	79
5+I	0.5+ 10	72
5+M	0.5+ 5	80
5+Q	0.5+ 3	81
5+T	0.5+ 50	54
5+V	0.5+ 50	49
5+W	0.5+ 50	53
7+A	0.5+ 20	75
7+B	0.5+ 50	77
7+C	0.5+100	67
7+D	0.5+100	72
7+F	0.5+ 10	75
7+G	0.5+ 10	79
7+I	0.5+ 10	71
7+M	0.5+ 5	74
7+Q	0.5+ 3	80
7+T	0.5+ 50	56
7+U	0.5+ 50	53

表3の続き

供試 化合物	有効成分 濃 度 (ppm)	防除価 (%)
8+A	0.5+ 20	82
8+B	0.5+ 50	80
8+C	0.5+100	73
8+D	0.5+100	79
8+F	0.5+ 10	84
8+G	0.5+ 10	78
8+I	0.5+ 10	75
8+M	0.5+ 5	84
8+Q	0.5+ 3	82
8+U	0.5+ 50	58
8+V	0.5+ 50	60
10+A	0.5+ 20	82
10+B	0.5+ 50	89
10+C	0.5+100	74
10+D	0.5+100	78
10+F	0.5+ 10	81
10+G	0.5+ 10	92
10+I	0.5+ 10	85
10+M	0.5+ 5	90
10+Q	0.5+ 3	87
10+T	0.5+ 50	64
10+X	0.5+ 50	61
11+A	1 + 20	73
11+B	1 + 50	71
11+F	1 + 10	79
11+I	1 + 10	76
11+M	1 + 5	82
11+Q	1+ 3	88
11+U	1+ 50	64
11+V	1+ 50	49
11+X	1+ 50	57
3 (比較)	1	32
5 (比較)	0.5	31
7 (比較)	0.5	37
8 (比較)	0.5	41

表3の続き

供 試 化合物	有効成分 濃 度 (ppm)	防除価 (%)
10 (比較)	0.5	47
11 (比較)	1	36
A (比較)	20	32
B (比較)	50	35
C (比較)	100	17
D (比較)	100	29
F (比較)	10	34
G (比較)	10	42
I (比較)	10	28
M (比較)	5	37
Q (比較)	3	42
T (比較)	50	0
U (比較)	50	0
V (比較)	50	0
W (比較)	50	0
X (比較)	50	0

【0100】試験例3 ブドウべと病予防効果試験

直径12cmの素焼鉢に植えられたブドウ苗（品種：巨峰）を剪定し、温室内で育成させ、4～5葉に展開したブドウ苗を供試植物として用いた。製剤例1, 2, 3, 12, 20, 23, 24, 29, 30, 32, 33, 41, 42及び43に準じて調製した本発明の組成物を個々の活性化化合物または活性化化合物の組成物を所定濃度の有効成分になるように水で希釈し、各々1鉢当たり20mlを噴霧散布した。風乾後、ブドウべと病菌（*Plasmopara viticola*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに20℃の温室内に24時間入れた。その後温室内に移し発病させ、10日後に再び20℃の温室内に24時間入れ、分生孢子を形成させた。各葉の分生孢子の形成された部位と褐点及び褐斑の病斑部位を併せた発病面積の程度を実施例1に記載の発病指数の基準に従って調査し、得られた指数値をもとに試験1と同様の方法で被害度及び防除価を求めた。試験結果を表4に示す。

【0101】

【表4】

供 試 化合物	有効成分 濃 度 (ppm)	防除価 (%)
3+A	1 + 5	77
3+F	1 + 5	81
3+I	1 + 10	84
3+M	1 + 0.5	84
3+T	1 + 50	58
3+W	1 + 50	55
5+F	0.5 + 5	83
5+Q	0.5 + 3	82
5+U	0.5 + 50	56
5+V	0.5 + 50	52
7+A	0.3 + 5	73
7+F	0.3 + 5	77
7+I	0.3 + 10	74
7+M	0.3 + 0.5	82
7+Q	0.3 + 3	84
7+T	0.3 + 50	52
7+U	0.3 + 50	51
8+A	0.3 + 5	72
8+F	0.3 + 5	81
8+M	0.3 + 0.5	75
8+Q	0.3 + 3	80
8+T	0.3 + 50	56
8+U	0.3 + 50	61
10+A	0.3 + 5	78
10+F	0.3 + 5	88
10+I	0.3 + 10	90
10+M	0.3 + 0.5	87
10+Q	0.3 + 3	84
10+T	0.3 + 50	62
10+U	0.3 + 50	65
10+X	0.3 + 50	64
11+A	1 + 5	82
11+F	1 + 5	87
11+I	1 + 10	92

表4の続き

供 試 化合物	有効成分 濃 度 (ppm)	防除価 (%)
11+V	1 + 50	70
11+W	1 + 50	68
3 (比較)	1	42
5 (比較)	0.5	39
7 (比較)	0.3	33
8 (比較)	0.3	40
10 (比較)	0.3	48
11 (比較)	1	52
A (比較)	5	31
F (比較)	5	42
1 (比較)	10	45
M (比較)	0.5	38
Q (比較)	3	41
T (比較)	50	0
U (比較)	50	0
V (比較)	50	0
W (比較)	50	0
X (比較)	50	0

【0102】次に、個々の活性化化合物を単独で使用する
場合より、本発明の活性化化合物の組成物を使用すること
によって、宿主植物に病原菌が感染し、侵入した後でも
発病を抑制し（治療効果）、更に長期間に渡り病原菌の
感染を阻止し（残効性）、より一層安定した総合的な病

害防除効果を提供できることを、試験例をあげて具体的
に説明する。

【0103】試験例4 治療効果と残効性による総合的
な効果／キュウリべと病効果試験

9cm×9cmの塩ビ製鉢各々にキュウリ種子（品種：
相模半白）を10粒づつ播種し、温室内で7日間育成さ
せ、子葉が展開したキュウリ幼苗を供試植物として用い
た。キュウリべと病菌（*Pseudoperonospora cubensis*）の分生孢子懸濁液を噴霧接
種し、直ちに20℃の温室内に入れ、侵入を促した。2
4時間後、温室内からキュウリを温室内に移動し、風乾
後、製剤例8及び29に準じて調製した本発明の組成物
をを所定濃度の有効成分になるように水で希釈し、各々
1鉢当たり15mlを噴霧散布し、温室で発病させた。
14日後に、先の病原菌の接種と同様の方法で再び病原
菌を接種、侵入させ、その後温室内で発病させた。試験
期間中は、適時に抽出した本葉を切除し、また液肥を根
部より施用した。薬剤散布の所定期間後に、各子葉の発
病程度を実施例1と同様の方法で調査し、得られた指数
値をもとに試験1と同様の方法で被害度及び防除価を求
めた。試験結果を表5に示す。

【0104】

【表5】

供 試 化合物	有効成分濃度 (ppm)	散布7日後の 防除値 (%)	散布21日後 の防除値 (%)
3+A	10+1000	82	79
3+B	10+1000	78	70
3+D	10+1000	81	75
3+E	10+1000	84	80
3+F	10+1000	80	74
3+G	10+1000	81	76
3+H	10+1000	77	69
3+L	10+1000	74	70
8+A	10+1000	92	86
8+B	10+1000	90	82
8+D	10+1000	93	88
8+E	10+1000	91	84
8+F	10+1000	89	85
8+G	10+1000	92	87
8+H	10+1000	93	86
8+L	10+1000	92	85
10+A	10+1000	100	100
10+B	10+1000	100	100
10+D	10+1000	99	92
10+E	10+1000	98	91
10+F	10+1000	100	100
10+G	10+1000	100	100
10+H	10+1000	98	90
10+L	10+1000	99	93
3 (比較)	10	72	12
8 (比較)	10	85	18
10 (比較)	10	96	23
A (比較)	1000	0	0
B (比較)	1000	0	0
D (比較)	1000	0	0
E (比較)	1000	0	0
F (比較)	1000	0	0
G (比較)	1000	0	0
H (比較)	1000	0	0
L (比較)	1000	0	0

【0105】試験例5 治療効果と残効性による総合的な効果／トマト疫病効果試験

直径12cmの素焼鉢各々にトマト苗（品種：ボンテローザ）を1本ずつ移植し、温室内で育成させ、複葉が6～7葉に展開したトマト苗に供試植物として用いた。トマト疫病菌（*Phytophthora infestans*）の遊走子懸濁液を噴霧接種し、直ちに20℃の温室内に入れ、侵入を促した。8時間後、温室内からトマトを温室内に移動し、風乾後、製剤例9に準じて調製した本発明の組成物を所定濃度の有効成分になるように水で希釈し、各々1鉢当たり20mlを噴霧散布し、温室で発病させた。14日後に、先の病原菌の接種と同様の方法で再び病原菌を接種し、前記の温室内にて侵入、発病させた。薬剤散布の所定期間後に、薬剤の散布された各小葉の発病程度を試験例1と同様の方法で調査し、防除価を算出した。結果を表6に示した。

【0106】

【表6】

供 試 化合物	有効成分 濃 度 (ppm)	散布4日後 の防除値 (%)	散布18日後 の防除値 (%)
10+A	10+1500	100	100
10+B	10+1500	100	100
10+D	10+1500	100	100
10+E	10+1500	100	100
10+F	10+1500	100	100
10+L	10+1500	100	100
10 (比較)	10	100	42
A (比較)	1500	0	0
B (比較)	1500	0	0
D (比較)	1500	0	0
E (比較)	1500	0	0
F (比較)	1500	0	0
L (比較)	1500	0	0

【0107】試験例6 治療効果と残効性による総合的な効果/ブドウと病効果試験

直径12cmの素焼鉢に植えられたブドウ苗(品種:巨峰)を剪定し、温室内で育成させ、4~5葉に展開したブドウ苗を供試植物として用いた。ブドウと病菌(*Plasmopara viticola*)の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに20℃の湿室内に入れ、侵入を促した。24時間後、湿室内からブドウを温室内に移動し、風乾後、製剤例8に準じて調製した本発明の組成物を所定濃度の有効成分になるように水で希釈し、各々1鉢当たり20mlを噴霧散布し、温室で発病させた。14日後に、先の病原菌の接種と同様の方法で、再び病原菌を接種、侵入させ、その後温室内で発病させた。薬剤散布の所定期間後に、20℃の湿室内に24時間入れ、分生孢子を形成させ、その後、薬剤の散布された各葉について、分生孢子的形成された部位と褐点及び褐斑の病斑部位を併せた発病面積の程度を試験例1に記載の発病指数の基準に従って調査し、試験例1と同様の方法で被害度及び防除値を算出した。試験結果を表7に示す。

【0108】

【表7】

供 試 化合物	有効成分濃度 (ppm)	散布10日後 (%)	散布24日後 (%)
10+A	15+1500	100	100
10+B	15+1500	100	100
10+D	15+1500	100	100
10+E	15+1500	100	100
10+F	15+1500	100	100
10+L	15+1500	100	100
10 (比較)	15	100	36
A (比較)	1500	0	0
B (比較)	1500	0	0
D (比較)	1500	0	0
E (比較)	1500	0	0
F (比較)	1500	0	0
L (比較)	1500	0	0

【0109】試験例7 キュウリと病予防効果試験(フェニルアミド系耐性菌)

9cm×9cmの塩ビ製鉢にキュウリ種子(品種:相模半白)を10粒づつ播種し、温室内で7日間育成させ、子葉が展開したキュウリ幼苗を供試植物として用いた。製剤例18、及び33に準じて調製した本発明の組成物を所定濃度の有効成分になるように水で希釈し、各々1鉢当たり15mlを噴霧接種した。風乾後、フェニルアミド系耐性キュウリと病菌(*Pseudoperonospora cubensis*)の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに20℃の湿室内に24時間入れた。その後温室内に移し、7日後に各子葉の発病程度を下記の発病指数の基準に従って調査し、得られた指数値をもとに、試験例1に記載の発病指数の基準に従って調査し、試験例1と同様の方法で被害度及び防除値を算出した。試験結果を表8に示す。

【0110】

【表8】

供 試 化合物	有効成分 濃 度 (ppm)	防除値 (%)
3+M	1 +0.5	85
3+N	1 +0.5	82
5+M	0.5+0.5	79
5+N	0.5+0.5	81
7+M	0.5+0.5	86
7+N	0.5+0.5	90
10+M	0.5+0.5	87
10+N	0.5+0.5	85
11+M	1 +0.5	82
11+N	1 +0.5	85
M (比較)	3	0
M (比較)	0.5	0
N (比較)	3	0
N (比較)	0.5	0

【0111】

【発明の効果】本発明の農園芸用殺菌剤組成物は、各種

病原菌に対して低薬量で優れた防除効果を示すが、特に、キュウリべと病、トマト疫病、ブドウべと病、パレイシヨ疫病等の藻菌類に対し優れた防除効果を示す。又、侵入後の病原菌に効果が低い薬剤については病原菌侵入後に優れた殺菌効果、薬剤耐性菌により薬剤の防除効果が

低下した薬剤については耐性菌に顕著な防除効果を示し、藻菌類に効果を示さない薬剤については藻菌類に対して極めて高い防除効果を示す。更に長期間に渡り病原菌の感染を阻止して病害の発生を抑制する効果を有し、有用作物に対する安全性が極めて高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A O 1 N				
43:40				
43:36				
47:34				
37:44				
43:76				
43:08				
47:10				
43:653				
43:50				
43:54				
47:44)				